

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-277060

(43)Date of publication of application : 02.10.2003

(51)Int.Cl.

C01G 25/00
B01D 53/94
B01J 23/56
B01J 23/63

(21)Application number : 2002-081583 (71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

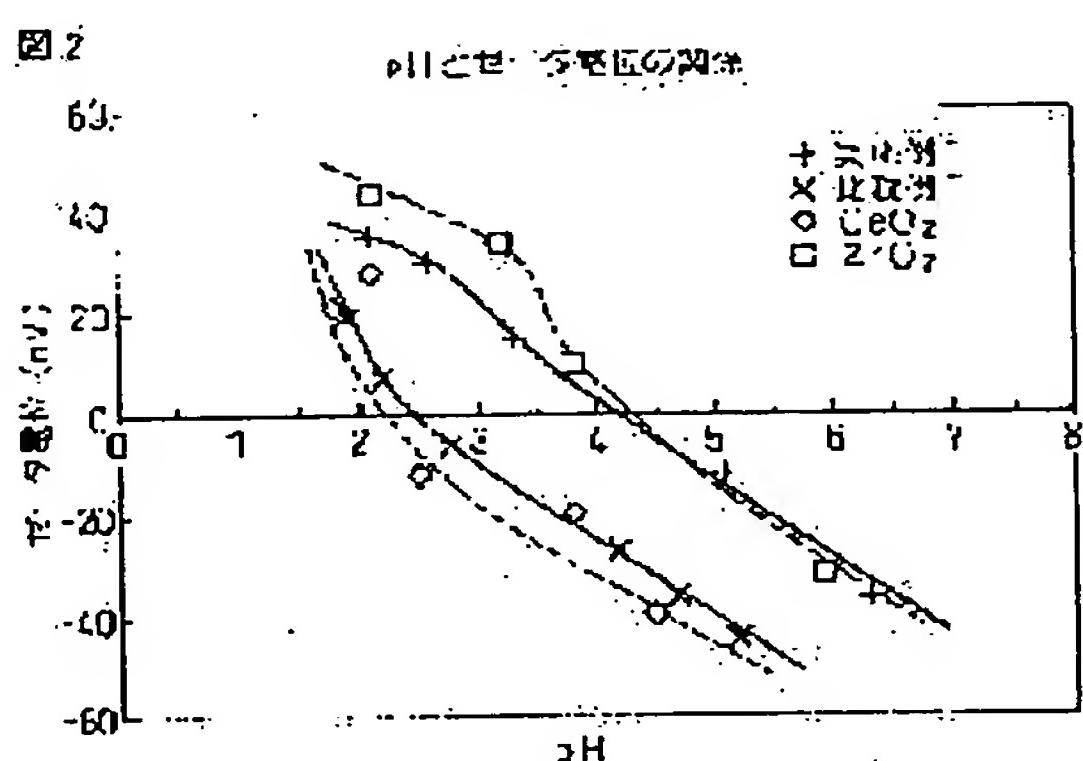
(22)Date of filing : 22.03.2002 (72)Inventor : KUNO HISASHI

(54) CERIUM-ZIRCONIUM COMPOUND METALLIC OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cerium-zirconium compound oxide having improved durability at high temperature and stable OSC (oxygen storage capacity) performance.

SOLUTION: The cerium-zirconium compound metallic oxide has at least 85% of the total mole number of Ce and Zr with respect to the whole metal mole number in the compound metallic oxide, 1/9 to 9/1 molar ratio of Ce/Zr and over 3.5 isoelectric point of the compound metallic oxide. Preferably the compound metallic oxide has 3/7 to 7/3 molar ratio of Ce/Zr and 3.8 to 5.0 isoelectric point and contains rare earth metals (excluding Ce) by <15 mol% with respect to the total metal mole number in the material. The cerium-zirconium compound metallic oxide contains CeO₂ as nuclei and ZrO₂ present around the nuclei.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cerium-zirconium compound metallic oxide which it is a cerium-zirconium compound metallic oxide, and the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85% on the basis of the total number of metal mols in said compound metallic oxide, and the mole ratios of Ce/Zr are 1 / 9 - 9/1, and is characterized by the isoelectric point of said compound metallic oxide exceeding 3.5.

[Claim 2] The cerium-zirconium compound metallic oxide according to claim 1 said whose isoelectric points the mole ratios of said Ce/Zr are 3 / 7 - 7/3, and are 3.8-5.0.

[Claim 3] The cerium-zirconium compound metallic oxide according to claim 1 or 2 which contains a rare earth metal (except for Ce) less than [15 mol %] on the basis of the total number of metal mols in said compound metallic material.

[Claim 4] The cerium-zirconium compound metallic oxide which is a cerium-zirconium compound metallic oxide, the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, uses CeO₂ as a nucleus on the basis of the total number of metal mols in said compound metallic oxide, and is characterized by ZrO₂ existing in the surroundings of the nucleus.

[Claim 5] The cerium-zirconium compound metallic oxide according to claim 4 which has the diameter said whose nucleus of CeO₂ is 5-20nm.

[Claim 6] The catalyst for exhaust gas purification characterized by noble metals being supported by the cerium-zirconium compound metallic oxide given in any 1 term of claims 1-5.

[Claim 7] The synthetic approach of the cerium-zirconium compound metallic oxide according to claim 1 or 4 characterized by drying and calcinating after mixing a ceria sol and a zirconium compound solution, or a zirconia sol and preparing suspension.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a cerium-zirconium compound metallic oxide, this invention is divided and relates to the cerium-zirconium compound metallic oxide suitable for being used for an internal combustion engine's catalyst for exhaust gas purification as a co-catalyst.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although nitrogen oxides (NOX), a carbon monoxide (CO), a hydrocarbon (HC), etc. are contained in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as car motor, while oxidizing CO and HC, the three way component catalyst which returns NOX to O₂ can purify such harmful matter. Generally this three way component catalyst supports the catalyst component of noble metals, such as platinum (Pt), palladium (Pd), and a rhodium (Rh), to the support of oxides, such as gamma-alumina, and is constituted.

[0003] In order for oxidation of CO and HC and reduction of NOX to advance efficiently in such a three way component catalyst, it is required to control an internal combustion engine's air-fuel ratio appropriately, and for the specific narrow range to have an exhaust gas presentation. However, it may happen to change an exhaust gas presentation to some extent, and to separate from the specific narrow range by the time lag of a control system etc., in fact.

[0004] Here, a cerium-zirconium multiple oxide can produce a valence change trivalent and tetravalent in Ce atom contained. And according to the oxidizing atmosphere containing comparatively many O₂, the oxygen occlusion ability (OSC) of Ce atom producing valence change from trivalent in tetravalence, absorbing oxygen, and Ce atom producing valence change from tetravalence in trivalent in the reducing atmosphere containing comparatively many COs and HC, and emitting oxygen can be demonstrated. Therefore, if a cerium-zirconium multiple oxide is included in the catalyst for exhaust gas purification, fluctuation of an exhaust gas presentation [/ near the catalyst component] is eased, and the above-mentioned exhaust gas purification can be advanced more efficiently.

[0005] In addition, since remarkable generation of heat arises in connection with the oxygen uptake of a cerium-zirconium multiple oxide, this generation of heat can be used for warming up of the catalyst at the time of engine starting, and the initiation stage of catalytic activity can be brought forward. For this reason, the cerium-zirconium multiple oxide is used as a co-catalyst of the catalyst for exhaust gas purification. There are JP,10-194742,A, JP,6-279027,A, etc. as advanced technology of this cerium-zirconium multiple oxide.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally, when such a cerium-zirconium multiple oxide is put to elevated temperature about 1000 degrees C or more for a long period of time, it causes the fall of OSC ability and has the problem that endurance is not enough. Therefore, the endurance under an elevated temperature is improved and this invention aims at offering the cerium-zirconium multiple oxide which has the stable OSC ability.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the cerium-zirconium compound metallic oxide which it is a cerium-zirconium compound metallic oxide, and the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85% on the basis of the total number of metal mols in said

compound metallic material, and the mole ratios of Ce/Zr are 1 / 9 - 9/1, and is characterized by the isoelectric point of said compound metallic oxide exceeding 3.5.

[0008] That is, this invention is a cerium-zirconium compound metallic oxide which has a specific presentation, and is a cerium-zirconium compound metallic oxide characterized by having the isoelectric point which divides and exceeds 3.5.

[0009] This "isoelectric point" is a characteristic value measured based on the electrophoresis of the particle in a slurry, in the approach of specifying by this invention, the isoelectric point of CeO₂ is 2.4 and the isoelectric point of ZrO₂ is 4.0. That is, the cerium-zirconium compound metallic oxide of this invention is characterized by having the isoelectric point near ZrO₂, including the both sides of CeO₂ and ZrO₂.

[0010] As this isoelectric point, the cerium-zirconium compound metallic oxide of this invention has a value with the presentation of CeO₂ and ZrO₂ notably higher than the cerium-zirconium compound metallic oxide of the equivalent conventional technique. Moreover, the endurance ability of the catalyst for exhaust gas purification which comes to support Pt to this cerium-zirconium compound metallic oxide is improved more notably than that of the conventional technique.

[0011] It is thought that especially such a condition is stabilized when the little element with which the particle from which the cerium-zirconium compound metallic oxide of this invention constitutes it presented a condition [mainly like / ZrO₂ and the inside / drawing 1 which mainly consists of CeO₂] whose outside is, and was chosen as ZrO₂ from the rare earth metal lives together from these things. That is, in another aspect of affairs, this invention is a cerium-zirconium compound metallic oxide, and is a cerium-zirconium compound metallic oxide which the number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, uses CeO₂ as a nucleus on the basis of the total number of metal mols in said compound metallic oxide, and is characterized by ZrO₂ existing in the surroundings of the nucleus.

[0012] When ZrO₂ and CeO₂ present such an existence gestalt, heat-resistant high ZrO₂ holds the gestalt of the particle of a cerium-zirconium compound metallic oxide, and that to which CeO₂-ZrO₂ of the border area of a CeO₂ and/or the inside inside, and an inside outside is stabilized with time, and can demonstrate OSC ability by it is presumed. In addition, drawing 1 is an explanatory view strictly like a model, and does not limit this invention.

[0013]

[Embodiment of the Invention] This invention is a cerium-zirconium compound metallic oxide. On the basis of the total number of metal mols in said compound metallic oxide The number of sum total mols of Ce and Zr is at least 85%, and the mole ratios of Ce/Zr are 1 / 9 - 9/1. And it is characterized by the isoelectric point of said compound metallic oxide exceeding 3.5, and more preferably, the mole ratios of said Ce/Zr are 3 / 7 - 7/3, and said isoelectric points are 3.8-5.0. In this invention, the "isoelectric point" is defined as the value measured by JIS R1638 with the stopwatch method which is one of the electrophoresis microscopic methods of a publication.

[0014] Moreover, a "cerium-zirconium compound metallic oxide" is an oxide which can contain still more nearly another "metal" including Ce and Zr at least. Another "metal" can be broadly chosen as this pan from s-block metal, d-block metal, p-block metal, and f-block metal. Specifically Sodium (Na), a potassium (K), magnesium (Mg), calcium (calcium), Barium (Ba), strontium (Sr), a lanthanum (La), an yttrium (Y), A cerium (Ce), PURASEOJIUMU (Pr), neodymium (Nd), samarium (Sm), A europium (Eu), a gadolinium (Gd), titanium (Ti), tin (Sn), A zirconium (Zr), manganese (Mn), iron (Fe), cobalt (Co), They can be nickel (nickel), chromium (Cr), niobium (Nb), copper (Cu), vanadium (V), molybdenum (Mo), a tungsten (W), zinc (Zn), aluminum (aluminum), silicon (Si), a tantalum (Ta), etc.

[0015] Preferably, the still more nearly another above-mentioned "metal" is at least one sort of rare earth metals, such as La, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, and Gd, and is contained in the amount below 15 mol % on the basis of the total number of metal mols in a cerium-zirconium compound metallic oxide. When "metals" is these rare earth metals, it is thought that especially ZrO₂ [of a nucleus] of the surroundings is stabilized.

[0016] This cerium-zirconium compound metallic oxide can be obtained by drying and calcinating, after being manufactured using a ceria sol as a source of a cerium, mixing the metallic-compounds solution or sol of a ceria sol and a zirconium compound solution or a zirconia sol, and desirable still

more nearly another "metal" at a predetermined rate preferably and preparing suspension. [0017] Here, "sols", such as a "ceria sol" and a "zirconia sol", is colloid of the oxide of a liquid especially distributed in water, or a hydrate, the matter which calcinates and generates metallic oxides, such as Seria and a zirconia, is meant, and, specifically, the matter obtained by hydrolysis etc. carrying out alkoxides, such as a cerium or a zirconium, acetylacetone, acetate, a nitrate, etc. in a solution is illustrated. Moreover, the water solution of oxy-zirconium-nitrate $ZrO(NO_3)_{2.2H_2O}$ and zirconium chloride $ZrCl_4$ grade is illustrated by the "zirconium compound solution."

[0018] The conditions heated in a 600-900-degree C atmospheric-air ambient atmosphere for several hours are suitable for baking. Thus, after presenting a grinding process with the obtained cerium-zirconium compound metallic oxide as occasion demands, noble metals, such as platinum, palladium, and a rhodium, can be supported and the catalyst for exhaust gas purification can be prepared. Even if this catalyst for exhaust gas purification is put to the temperature of about 1000 degrees C, it can demonstrate the stable high exhaust gas purification engine performance, without OSC ability deteriorating intentionally. Hereafter, an example explains this invention more concretely.

[0019]

[Example] The solution which made 100g ion exchange water dissolve the oxy-zirconium nitrate of 41.16 g and a 6.48g nitric-acid yttrium in the ceria sol (15 mass %, the Taki Chemical make, knee DORARU U-15 as CeO_2) of a 1193.33 g example was added and stirred, and uniform suspension was created.

After presenting heating of 120 degree-Cx 24 hours with this suspension and evaporating water, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3=58/38/4$ was obtained.

[0020] Subsequently, 300g ion exchange water was made to distribute 50g of this multiple oxide, the slurry was created, 11.36g (Pt concentration 4.4 mass %) of water solutions of a dinitrodiammine platinum complex was added to this slurry, and it stirred for 2 hours. Subsequently, after presenting heating of 120 degree-Cx 24 hours with this slurry and evaporating water, baking of 500 degree-Cx 2 hours was presented, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention which supported Pt of 1 mass % to the cerium-zirconium content multiple oxide of this invention was acquired.

[0021] 95g added, the solution which made 50g ion exchange water dissolve a 6.48g nitric-acid yttrium in the above-mentioned ceria sol of a 2193.33 g example, and the zirconia sol (20 mass %, the product made from the first rare element chemical industry, zirconia (HA) as ZrO_2) were stirred, and uniform suspension was created.

[0022] Subsequently, like the example 1, after evaporating water from this suspension, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3=58/38/4$ was obtained. Subsequently, like the example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0023] 154.5g addition was carried out, the solution which made 50g ion exchange water dissolve a 6.48g nitric-acid yttrium in the above-mentioned ceria sol of a 3193.33 g example, and the zirconia sol (12.5 mass %, the first rare element chemical industry, the zirconia (AC) 7 as ZrO_2) were stirred, and uniform suspension was created.

[0024] Subsequently, like the example 1, after evaporating water from this suspension, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3=58/38/4$ was obtained. Subsequently, like the example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0025] To the above-mentioned ceria sol of a 4193.33 g example, the oxy-zirconium nitrate of 34.66 g, the 3.99g lanthanum nitrate, and the solution that dissolved 8.94g nitric-acid PURASEOJIUMU were added and stirred to 300g ion exchange water, and uniform suspension was created.

[0026] Subsequently, like the example 1, after evaporating water from suspension, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of following this invention of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/La_2O_3/Pr_6O_{11}=58/32/3/7$ was obtained. Subsequently, like the example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the

dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of this invention was acquired.

[0027] The solution made to dissolve a 73.165g cerium nitrate, a 41.16g oxy-zirconium nitrate, and a 6.48g nitric-acid yttrium in ion exchange water of 1500g of examples of a comparison was created. Subsequently, aqueous ammonia with a concentration of one mol [1.] was dropped at this solution, pH was adjusted to about 9, and precipitate was produced according to coprecipitation.

[0028] Subsequently, after evaporating water from the solution containing this precipitate like an example 1, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of the following example of a comparison of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3=58/38/4$ was obtained. Subsequently, like the example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of the example of a comparison was acquired.

[0029] The solution made to dissolve a 73.17g cerium nitrate, a 34.66g oxy-zirconium nitrate, a 3.99g lanthanum nitrate, and 8.94g nitric-acid PURASEOJIUMU in ion exchange water of 2500g of examples of a comparison was prepared. Subsequently, after producing precipitate from this solution according to coprecipitation and evaporating water like the example 1 of a comparison, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of the following example of a comparison of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/La_2O_3/Pr_6O_{11}=58/32/3/7$ was obtained. Subsequently, like the example 1, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of the example of a comparison was acquired.

[0030] Ion exchange water of 3500g of examples of a comparison was made to distribute 29g cerium oxide powder, subsequently to 200g ion exchange water the solution in which the 41.16g oxy-zirconium nitrate and the 6.48g nitric-acid yttrium were dissolved was added and stirred, and the slurry was prepared. Subsequently, aqueous ammonia was dropped at this slurry like the example 1 of a comparison, pH was adjusted to about 9, and the precipitate containing a zirconium and an yttrium was produced.

[0031] Subsequently, after evaporating water, baking of 700 degree-Cx 5 hours was presented, and the cerium-zirconium compound metallic oxide of the following example of a comparison of presentation (mass ratio): $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3=58/38/4$ was obtained. Subsequently, like the example 1 of a comparison, Pt of 1 mass % was supported to this multiple oxide using the dinitrodiammine platinum complex, and the catalyst for exhaust gas purification of the example of a comparison was acquired.

[0032] - About each cerium-zirconium compound metallic oxide of the measurement-examples 1-4 of the isoelectric point, and the examples 1-3 of a comparison, the isoelectric point was measured according to the stopwatch method which is one of the electric ***** fine mirror methods of a publication to JIS R1638. This result is collectively shown in Table 1. Moreover, the relation of the pH and F-potential which were measured in order to ask drawing 2 for the isoelectric point in the above-mentioned measuring method about the cerium-zirconium compound metallic oxide of an example 1 and the example 1 of a comparison and CeO_2 powder, and ZrO_2 powder is shown.

[0033] It turns out that there is a difference clear to the isoelectric point of the cerium-zirconium compound metallic oxide of an example and the example of a comparison from these results, an example shows the isoelectric point near ZrO_2 powder, and the isoelectric point near CeO_2 powder is shown in the example of a comparison. however, in examples 1-3, the examples 1 and 3 of a comparison and an example 4, and the example 2 of a comparison Since the presentation of a cerium-zirconium compound metallic oxide is equivalent, these differences It is judged as the thing originating in a CeO_2 and ZrO_2 existence gestalt, and in the example, since ZrO_2 exists in the surroundings of it by using CeO_2 as a nucleus as shown in drawing 1 , it is thought that the isoelectric point near ZrO_2 powder is shown.

<TXF FR=0002 HE=095 WI=080 LX=1100 LY=0300> [0034] - Each catalyst for exhaust gas purification of the catalyst performance-evaluation-examples 1-4 and the examples 1-3 of a comparison was compressed and cracked, and the catalyst engine performance was evaluated about 2.0g each made into the pellet with a diameter of about 2mm. In order to grasp the amelioration effectiveness of endurance, after presenting durable processing of 1000 degree-Cx 3 hours with each

catalyst for exhaust gas purification, the catalyst engine performance was evaluated.

[0035] Evaluation conditions measured C₃H₆(HC) and the rate of purification of each component of NO and CO, considering as the conditions from which the rich gas/lean gas of the presentation shown in Table 1 change for every minute, and carrying out the temperature up of whenever [catalyst floor temperature] to 400 degrees C the rate for 10-degree-C/so that the difference in OSC ability may appear in a result. The catalyst engine performance made the index temperature by which these components are purified 50%. This result is collectively shown in Table 2.

[0036]

[Effect of the Invention] The endurance under an elevated temperature is improved and the cerium-zirconium multiple oxide which has the stable OSC ability can be offered.

[0037]

[Table 1]

〈表1〉評価用のガス組成

| | N ₂ (%) | O ₂ (%) | NO (ppm) | CO (%) | C ₃ H ₆ (ppmC) | H ₂ (%) | O ₂ (%) | H ₂ O (%) |
|-------|-----------------------|-----------------------|-------------|-----------|---|-----------------------|-----------------------|-------------------------|
| リッチガス | バランス | 10 | 2200 | 2.80 | 2500 | 0.27 | 0.77 | 10 |
| リーンガス | バランス | 10 | 2200 | 0.81 | 2500 | 0 | 1.7 | 10 |

[0038]

[Table 2]

〈表2〉触媒性能と等電点の測定結果

| | 組成 | 質量比 | HC | NO | CO | 等電点 |
|------|---------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| 実施例1 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 234 | 266 | 180 | 4.2 |
| 実施例2 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 253 | 286 | 221 | 3.9 |
| 実施例3 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 263 | 301 | 216 | 4.1 |
| 実施例4 | Ce-Zr-La-Pr-O | 58/32/3/7 | 245 | 270 | 201 | 4.0 |
| 比較例1 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 280 | 308 | 242 | 2.5 |
| 比較例2 | Ce-Zr-La-Pr-O | 58/32/3/7 | 269 | 303 | 253 | 2.2 |
| 比較例3 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 302 | 366 | 299 | 3.3 |

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the model Fig. of the cerium-zirconium compound metallic oxide of this invention.

[Drawing 2] It is the graph which shows the relation between pH in measurement of the isoelectric point, and F-potential.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

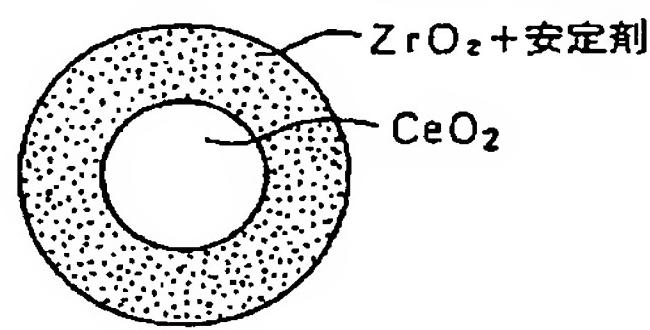
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

図1

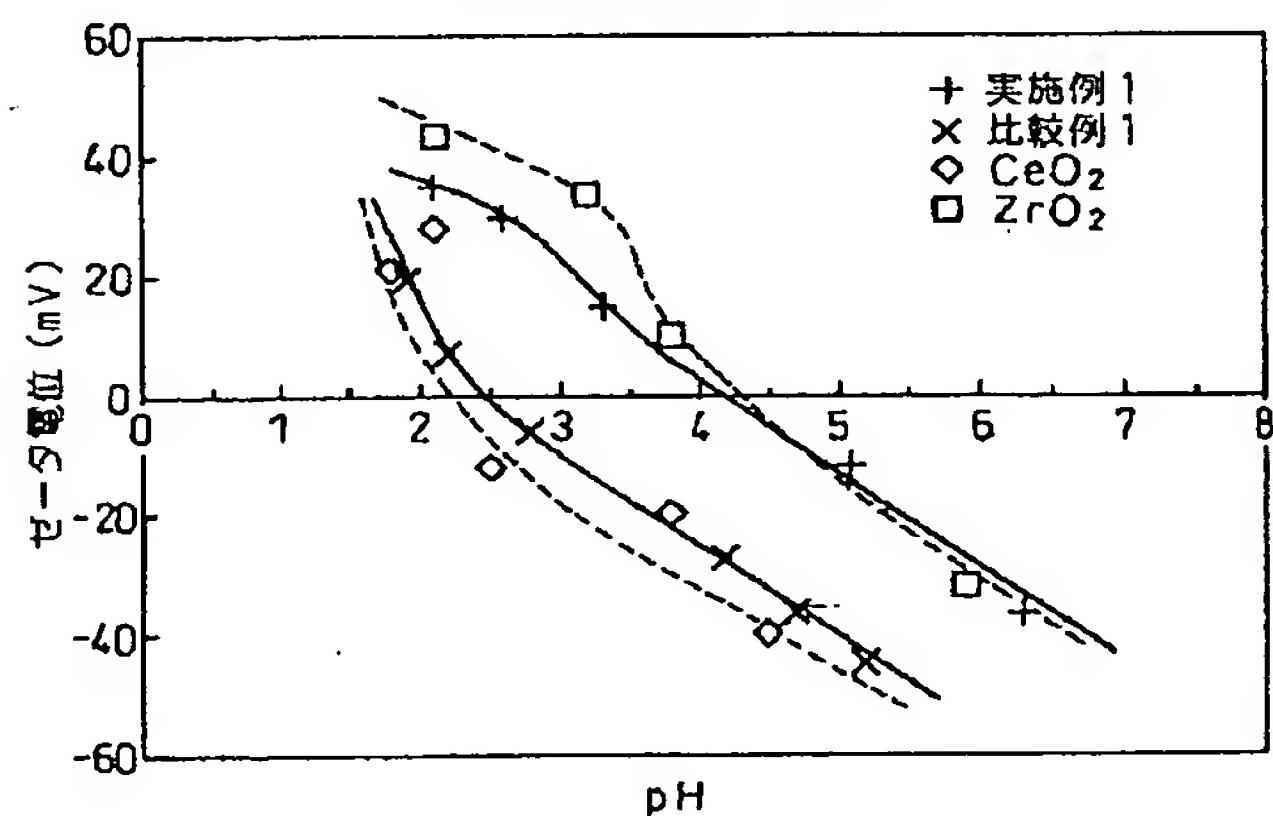
本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物のモデル図



[Drawing 2]

図2

pHとゼータ電位の関係



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-277060

(P2003-277060A)

(13)公開日 平成15年10月2日 (2003.10.2)

(51) Int.Cl.
 C 01 G 25/00
 B 01 D 53/94
 B 01 J 23/56
 ZAB
 23/63

F I
 C 01 G 25/00
 B 01 J 23/56
 B 01 D 53/36

マーク*(参考)
 4 D 0 4 8
 3 0 1 A 4 G 0 4 8
 ZAB 4 G 0 6 9
 1 0 4 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2002-81583(P2002-81583)

(22)出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71)出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72)発明者 久野 央志
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
 車株式会社内

(74)代理人 100077617
 弁理士 石田 敏 (外3名)

最後頁に続く

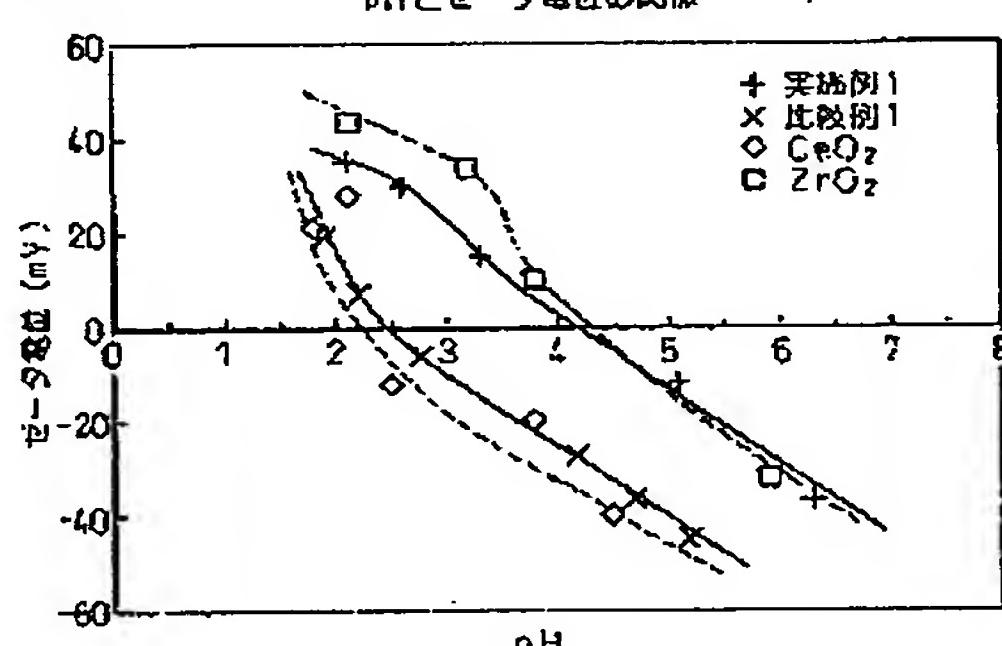
(54)【発明の名称】セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物

(57)【要約】

【課題】高温下での耐久性が改良され、安定したO/S能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供する。

【解決手段】セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも8.5%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。好ましくは、前記Ce/Zrのモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0であり、希土類金属(Ceを除く)を、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、1.5モル%未満で含む。また、本発明は、CeO₂を核とし、その核の周りにZrO₂が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

図2 pHとゼータ電位の関係



(2)

特開2003-277060

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも8.5%であり、Ce/Zrのモル比が1/9～9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項2】 前記Ce/Zrのモル比が3/7～7/3であり、前記等電点が3.8～5.0である請求項1に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項3】 稽土類金属(Ceを除く)を、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、15モル%未満で含む請求項1又は2に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項4】 セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも8.5%であり、CeO₂を核とし、その核の周りにZrO₂が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項5】 前記CeO₂の核が5～20nmの直徑を有する請求項4に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に貴金属が担持されたことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 セリアゾル、及びジルコニア化合物溶液又はジルコニアゾルを混合して懸濁液を調製した後、乾燥・焼成することを特徴とする請求項1又は4に記載のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に属し、とりわけ、内燃機関の排気ガス浄化用触媒に助触媒として使用されるのに適するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車用エンジン等の内燃機関から排出される排気ガスには、窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)等が含まれるが、これらの有害物質は、COとHCを酸化すると同時に、NO_xをO₂に還元する三元触媒等によって浄化することができる。かかる三元触媒は、一般に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属の触媒成分をγ-アルミニナ等の酸化物の担体に担持して構成される。

【0003】こうした三元触媒においてCOとHCの酸化、及びNO_xの還元が効率的に進行するためには、内燃機関の空燃比が適切に制御されて、排気ガス組成が特定の狭い範囲にあることが必要である。しかし、実際には、制御系の時間遅れ等によって排気ガス組成がある程

2

度変動し、特定の狭い範囲から外れることが起こり得る。

【0004】ここで、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、含まれるCe原子が3価と4価の価数変化を生じることができ。そして、O₂を比較的多く含む酸化性雰囲気では、Ce原子が3価から4価に価数変化を生じて酸素を吸収し、COとHCを比較的多く含む還元性雰囲気では、Ce原子が4価から3価に価数変化を生じて酸素を放出するといった、酸素吸蔵能(OSC)を発揮することができる。したがって、セリウム-ジルコニウム複合酸化物を排気ガス浄化用触媒に含めると、触媒成分の近傍における排気ガス組成の変動が緩和され、上記の排気ガス浄化をより効率的に進行させることができる。

【0005】これに加えて、セリウム-ジルコニウム複合酸化物の酸素吸収に伴って、かなりの発熱が生じるために、この発熱をエンジン始動時の触媒の暖機に利用し、触媒活性の開始時期を早めることができる。このため、セリウム-ジルコニウム複合酸化物は、排気ガス浄化用触媒の助触媒として使用されている。かかるセリウム-ジルコニウム複合酸化物の先行技術としては、特開平10-194742号公報、特開平6-279027号公報等がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかるに、こうしたセリウム-ジルコニウム複合酸化物は、一般に、約1000℃以上の高温に長期間曝されると、OSC能の低下を来たし、耐久性が十分ではないという問題がある。したがって、本発明は、高温下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属材料中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも8.5%であり、Ce/Zrのモル比が1/9～9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物によって達成される。

【0008】即ち、本発明は、特定の組成を有するセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、とりわけ、3.5を上回る等電点を有することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

【0009】この「等電点」は、スラリー中の粒子の荷電運動に基づいて測定される特性値であって、本発明で規定する方法において、CeO₂の等電点は2.4であり、ZrO₂の等電点は4.0である。即ち、本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、CeO₂とZrO₂の双方を含みながら、ZrO₂に近い等電点を有することを特徴とする。

【0010】かかる等電点として、本発明のセリウム-

(3)

特開2003-277060

3

ジルコニウム複合金属酸化物は、CeO₂とZrO₂の組成が同等の従来技術のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物よりも顕著に高い値を有する。また、かかるセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物にPtを担持してなる排気ガス净化用触媒の耐久性能は、従来技術のそれよりも顕著に改良される。

【0011】これらのことから、本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、それを構成する粒子が、外側が主としてZrO₂、内側が主としてCeO₂からなる図1のような状態を呈し、こうした状態は、ZrO₂に特に希土類金属から選択された少量の元素が共存するときに安定化されるものと考えられる。即ち、本発明は、別な局面において、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、CeO₂を核とし、その核の周りにZrO₂が存在することを特徴とするセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物である。

【0012】ZrO₂とCeO₂がこのような存在形態を呈することにより、耐熱性の高いZrO₂がセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の粒子の形態を保持し、それによって、内側のCeO₂、及び/又は内側と外側の境界領域のCeO₂-ZrO₂が経時的に安定してOSC能を発揮することができるものと推定される。なお、図1は、あくまでモデル的な説明図であって、本発明を限定するものではない。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物であって、前記複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、CeとZrの合計モル数が少なくとも85%であり、Ce/Zrのモル比が1/9~9/1であり、かつ前記複合金属酸化物の等電点が3.5を上回ることを特徴とし、より好ましくは、前記Ce/Zrのモル比が3/7~7/3であり、前記等電点が3.8~5.0である。本発明において、「等電点」とは、JIS規格R1638に記載の等電泳動顕微鏡法の1つであるストップウォッチ法によって測定される値を定義する。

【0014】また、「セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物」とは、少なくともCeとZrを含み、さらに別な「金属」を含むことができる酸化物である。このさらに別な「金属」は、s-ブロック金属、d-ブロック金属、p-ブロック金属、f-ブロック金属から広範囲に選択することができ、具体的には、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、バリウム(Ba)、ストロンチウム(Sr)、ランタン(La)、イットリウム(Y)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pt)、ネオジム(Nd)、サマリウム(Sm)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、チタン(Ti)、錫(Sn)、ジ

4

ルコニウム(Zr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、タンクステン(W)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)及びタンタル(Ta)等であることができる。

【0015】好ましくは、上記のさらに別な「金属」は、La、Y、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd等の希土類金属の少なくとも1種であり、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物中の全金属モル数を基準に、15モル%未満の量で含まれる。「金属」がこれらの希土類金属の場合、核の周りのZrO₂が特に安定化されるものと考えられる。

【0016】かかるセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物は、好ましくは、セリウム源としてセリアゾルを用いて製造され、セリアゾル、及びジルコニウム化合物溶液又はジルコニアゾル、及び好ましくはさらに別な「金属」の金属化合物溶液又はゾルを所定の割合で混合して懸濁液を調製した後、乾燥・焼成することによって得ることができる。

【0017】ここで、「セリアゾル」、「ジルコニアゾル」等の「ゾル」とは、液体の特に水に分散した酸化物又は水和物のコロイドであって、焼成してセリア、ジルコニア等の金属酸化物を生成する物質を意味し、具体的には、セリウム又はジルコニウム等のアルコキシド、アセチルアセトナト、酢酸塩、硝酸塩等を溶液中で加水分解等して得られた物質が例示される。また、「ジルコニアム化合物溶液」には、オキシ硝酸ジルコニウムZrO₂(NO₃)₂·2H₂O、塩化ジルコニウムZrCl₄等の水溶液が例示される。

【0018】焼成は、例えば、600~900°Cの大気雰囲気中で数時間加熱する条件が適切である。このようにして得られたセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を必要により粉碎工程に供した後、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属が担持されて、排気ガス净化用触媒が調製することができる。かかる排気ガス净化用触媒は、約1000°Cの温度に曝されてもOSC能が有意に劣化せずに、安定した高い排気ガス浄化性能を発揮することができる。以下、実施例によって本発明をより具体的に説明する。

【0019】

【実施例】実施例1

193.33gのセリアゾル(CeO₂として15質量%、多木化学製、ニードラルU-15)に、100gのイオン交換水に41.16gのオキシ硝酸ジルコニウムと6.48gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

この懸濁液を120°C×24時間の加熱に供して水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比)：

(4)

特開2003-277060

5

 $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3 = 5.8/3.8/4$

の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。

【0020】次いで、この複合酸化物の5.0 gを30.0 gのイオン交換水に分散させてスラリーを作成し、このスラリーにジニトロジアンミン白金錯体の水溶液(Pt 濃度4.4質量%)を11.36 g加えて2時間攪拌した。次いで、このスラリーを120°C×24時間の加熱に供して水を蒸発させた後、500°C×2時間の焼成に供し、本発明のセリウム-ジルコニウム含有複合酸化物に1質量%のPtを担持した本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0021】実施例2

193.33 gの上記のセリアゾルに、5.0 gのイオン交換水に6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液と、ジルコニアゾル(ZrO₂として20質量%、第一希元素化学工業製、ジルコニアHA)を9.5 g添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0022】次いで、実施例1と同様にして、この懸濁液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比): CeO₂/ZrO₂/Y₂O₃=5.8/3.8/4の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0023】実施例3

193.33 gの上記のセリアゾルに、5.0 gのイオン交換水に6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液と、ジルコニアゾル(ZrO₂として12.5質量%、第一希元素化学工業、ジルコニアAC7)を154.5 g添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0024】次いで、実施例1と同様にして、この懸濁液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

 $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3 = 5.8/3.8/4$

の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0025】実施例4

193.33 gの上記のセリアゾルに、3.0 gのイオン交換水に34.66 gのオキシ硝酸ジルコニウム、3.99 gの硝酸ランタン、及び8.94 gの硝酸プラセオジウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、均一な懸濁液を作成した。

【0026】次いで、実施例1と同様にして、懸濁液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

 $CeO_2/ZrO_2/La_2O_3/Pr_2O_3 = 5.8/3.2$

/3/7

の本発明のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0027】比較例1

50.0 gのイオン交換水に73.165 gの硝酸セリウム、41.16 gのオキシ硝酸ジルコニウム、及び6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を作成した。

10 次いで、この溶液に濃度1モル/リットルのアンモニア水を滴下して、pHを約9に調節し、共沈により沈殿物を生じさせた。

【0028】次いで、実施例1と同様にして、この沈殿物を含む溶液から水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

 $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3 = 5.8/3.8/4$

の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0029】比較例2

50.0 gのイオン交換水に73.17 gの硝酸セリウム、34.66 gのオキシ硝酸ジルコニウム、3.99 gの硝酸ランタン、及び8.94 gの硝酸プラセオジウムを溶解させた溶液を調製した。次いで、比較例1と同様にして、この溶液から共沈により沈殿物を生じさせ、水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

 $CeO_2/ZrO_2/La_2O_3/Pr_2O_3 = 5.8/3.2$

/3/7

の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、実施例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0030】比較例3

50.0 gのイオン交換水に29 gの酸化セリウム粉末を分散させ、次いで、20.0 gのイオン交換水に41.16 gのオキシ硝酸ジルコニウムと6.48 gの硝酸イットリウムを溶解させた溶液を添加して攪拌し、スラリーを調製した。次いで、このスラリーに、比較例1と同様にしてアンモニア水を滴下して、pHを約9に調節し、ジルコニウムとイットリウムを含む沈殿物を生じさせた。

【0031】次いで、水を蒸発させた後、700°C×5時間の焼成に供し、下記の組成(質量比):

 $CeO_2/ZrO_2/Y_2O_3 = 5.8/3.8/4$

の比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物を得た。次いで、比較例1と同様にして、ジニトロジアンミン白金錯体を用いてこの複合酸化物に1質量%のPtを担持し、比較例の排気ガス浄化用触媒を得た。

(5)

特開2003-277060

7

【0032】-等電点の測定-

実施例1～4と比較例1～3の各セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物について、JIS規格R1638に記載の電気泳道頭微鏡法の1つであるストップウォッチ法に基づいて、等電点を測定した。この結果を表1にまとめて示す。また、図2に、実施例1と比較例1のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物、及びCeO₂粉末とZrO₂粉末について、上記の測定方法において等電点を求めるために測定されたpHとゼータ電位の関係を示す。

【0033】これらの結果から、実施例と比較例のセリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の等電点に明らかな相違があり、実施例では、ZrO₂粉末に近い等電点を示し、比較例では、CeO₂粉末に近い等電点を示すことが分かる。しかるに、実施例1～3と比較例1及び3、実施例4と比較例2では、セリウム-ジルコニウム複合金属酸化物の組成は同等であるため、これらの相違は、CeO₂とZrO₂の存在形態に由来するものと判断され、実施例では、図1に示すように、CeO₂を核としてその周りにZrO₂が存在するために、ZrO₂粉末に近い等電点を示すものと考えられる。

*29

8

*【0034】-触媒性能評価-

実施例1～4と比較例1～3の各排気ガス浄化用触媒を圧縮・解碎して、直徑約2mmのペレットにした旨2、(1gについて、触媒性能を評価した。耐久性の改良効果を把握するため、各排気ガス浄化用触媒を100°C×3時間の耐久処理に供した後、触媒性能を評価した。

【0035】評価条件は、OSC能の差異が結果に現れるように、表1に示す組成のリッチガス/リーンガスが1分毎に切り替わる条件とし、触媒床温度を10°C/分の速度で400°Cまで昇温させながらC₂H₆(HC)、NO、COの各成分の活性率を測定した。触媒性能は、これらの成分が50%活性される温度を指標とした。この結果を表2にまとめて示す。

【0036】

【発明の効果】高温下での耐久性が改良され、安定したOSC能を有するセリウム-ジルコニウム複合酸化物を提供することができる。

【0037】

【表1】

〈表1〉評価用のガス組成

| | N ₂ (%) | CO ₂ (%) | NO (ppm) | CO (%) | C ₂ H ₆ (ppm) | H ₂ (%) | O ₂ (%) | HC (%) |
|-------|-----------------------|------------------------|-------------|-----------|--|-----------------------|-----------------------|-----------|
| リッチガス | バランス | 10 | 2200 | 2.80 | 2500 | 0.27 | 0.77 | 10 |
| リーンガス | バランス | 10 | 2200 | 0.81 | 2500 | 0 | 1.7 | 10 |

【0038】

【表2】

(5)

特開2003-277060

9

10

〔表2〕触媒性能と等電点の測定結果

| | 組成 | 質量比 | HG | ND | OD | 等電点 |
|------|---------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| 実施例1 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 234 | 286 | 180 | 4.2 |
| 実施例2 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 253 | 286 | 221 | 3.9 |
| 実施例3 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 263 | 301 | 216 | 4.1 |
| 実施例4 | Ce-Zr-La-Pr-O | 58/32/3/7 | 245 | 270 | 201 | 4.0 |
| 比較例1 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 280 | 308 | 242 | 2.5 |
| 比較例2 | Ce-Zr-La-Pr-O | 58/32/3/7 | 269 | 303 | 253 | 2.2 |
| 比較例3 | Ce-Zr-Y-O | 58/38/4 | 302 | 368 | 299 | 3.3 |

〔図面の簡単な説明〕

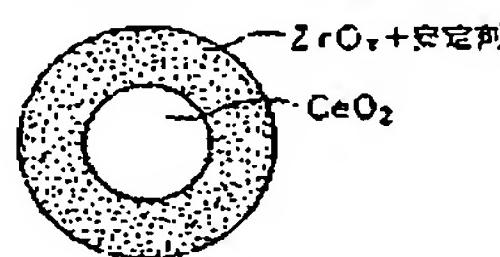
〔図1〕本発明のセリウム-ジルコニウム複合金酸化物のモデル図である。

10* 〔図2〕等電点の測定におけるpHとゼータ電位の関係

を示すグラフである。

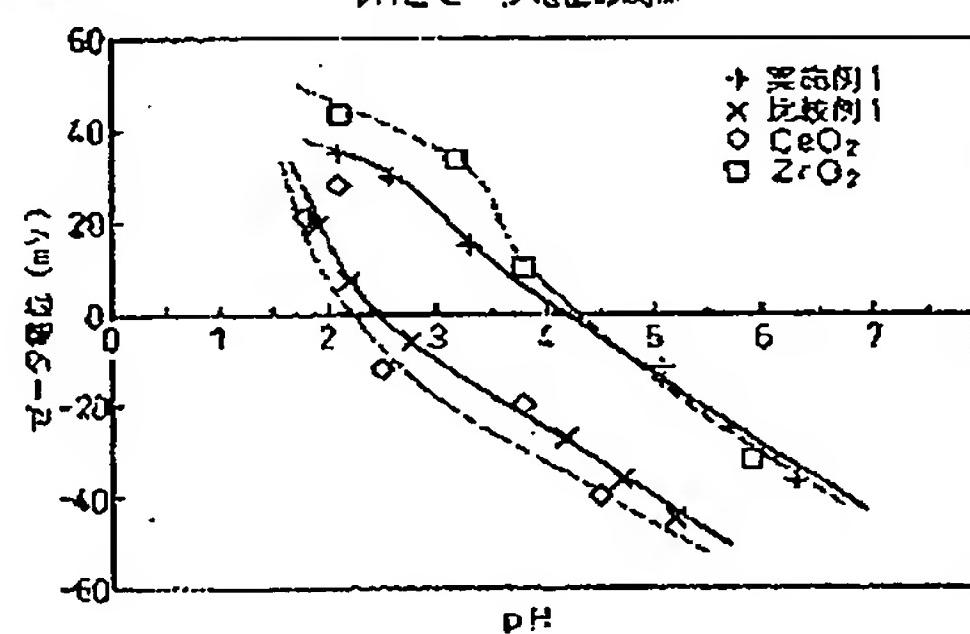
*

〔図1〕

図1
本発明のセリウム-ジルコニウム複合金酸化物のモデル図

〔図2〕

図2 pHとゼータ電位の関係



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D048 AA05 AA13 AA18 AB05 BA08X
 BA18X BA19X BA30X BA31Y
 BA33Y BA42X EA04
 4C048 AA03 AB02 AB06 AC08 AD04
 AE05
 4C059 AA03 AA08 BA05A BA05B
 BB06A BC38A BC40A BC40B
 BC42A BC42B BC43A BC43B
 BC44A BC44B CA03 CA09
 EC27 FA01 FB06 FB30 FB57
 FC08